Studien

über die

massanalytische Bestimmung des Bleis

sowie über

die oxydierende Wirkung des Bleisuperoxyds.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Franz Kuhlmann

aus Nordwalde.

ERLANGEN.

K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1892.

Studien

über die

massanalytische Bestimmung des Bleis

sowie über

die oxydierende Wirkung des Bleisuperoxyds.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Franz Kuhlmann

aus Nordwalde.

ERLANGEN.

K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1892.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Hofrat Professor Dr. A. Hilger in Erlangen ausgeführt.

Es gereicht mir zur angenehmen Pflicht, an dieser Stelle dem Herrn Hofrat Professor Dr. A. Hilger, unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit gemacht ist, für den Beistand, den er mir durch Rat und That reichlich angedeihen liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0167

Eine einfache und dabei genaue massanalytische Bestimmung des Bleis fehlt bis jetzt noch, obgleich in dieser Richtung schon sehr viel Versuche angestellt und Vorschläge gemacht worden sind. Die volumetrischen Bestimmungen sind meist direkte Fällungsanalysen, nur wenige gründen sich darauf, das Blei als Salz zu fällen und später den erhaltenen Niederschlag, statt ihn zu glühen, einer massanalytischen Bestimmung zu unterwerfen.

Haswell[1]) benutzte zur volumetrischen Bestimmung des Bleis die Wechselwirkung, die einerseits zwischen dem Bleisuperoxyd und den Manganoxydulsalzen, andererseits zwischen Bleioxydsalzen und Permanganat besteht.

Zuerst operierte er so, dass er zu einer mit schwacher Kalilauge versetzten Lösung von Bleinitrat tropfenweise Permanganat hinzusetzte und so das ganze Blei abschied. Später ersetzte er die Kalilauge durch frisch geschlemmtes Zinkoxyd, und soll alsdann gut verwertbare Resultate erzielt haben, besonders da die Hauptreaktion schon in der Kälte erfolgt und vollständig unabhängig ist von der Neutralität der Lösung, wogegen die damit ähnliche volumetrische Bestimmung des Mangans von Volhard in der Wärme vorgenommen werden muss. Als hindernd bei der Titration werden Mangan, Kobalt, Nickel und Eisenoxydul angeführt.

Eine zweite von Schwarz[2]) angegebene Methode, Blei massanalytisch zu bestimmen, ist auch eine direkte Fällungsanalyse. Sie ist darauf begründet, dass Bleisalze

1) Dingl. pol. Journal 241. 393.
2) Dingl. pol. Journ. 169. 284.

in neutraler Lösung von Kaliumbichromat sehr schnell gefällt werden. Um das Ende der Reaktion festzustellen, muss man zum Tüpfeln seine Zuflucht nehmen; überschüssiges Kaliumbichromat wird von Silbernitrat sofort durch die rote Färbung angezeigt. Als sehr hindernd bei der Titration zeigte sich Wismuth, da es in seinem Verhalten gegen Chromsäure dem Bleioxyd sehr ähnlich ist.

Eine weitere Titration des Bleis ist die von Hempel[1]) angegebene, der das Blei in neutraler Lösung durch Oxalsäure fällt, den Niederschlag nach gutem Auswaschen in Salpetersäure löst, Schwefelsäure hinzufügt und dann die freigemachte Oxalsäure durch Kaliumpermanganat zurücktitriert.

Ähnlich dieser ist die von Mohr[2]) angegebene Methode. Derselbe löst das als Carbonat gefällte Blei in einer gewissen Menge von Salpetersäure von bekanntem Gehalte auf und titriert die freigebliebene Säure durch Kaliumcarbonatlösung von bestimmtem Gehalte, bis dass Trübung eintritt.

Eine weitere volumetrische Bestimmung des Bleis ist die von Balling[2]) angegebene. Durch längeres Kochen mit Silbernitrat und Natriumacetat setzte er die Schwefelverbindung des Bleis um und bestimmte dann das Silber, welches nötig war, den Schwefel zu binden. Er nahm einen Überschuss von einer Silbernitratlösung von bestimmtem Gehalte und titrierte dann den Überschuss mit Rhodankalium zurück.

Bedeutend umständlicher ist die von Diehl[3]) angegebene volumetrische Bestimmung des Bleis. Es ist in

1) Graham Otto III. 1228.
2) Fresen. Zeitschr. 22. 250.
3) Fresen. Zeitschr. 19. 306.

soweit eine Verbesserung der oben angegebenen Schwarz'schen Methode, da man den zugesetzten Überschuss von Kaliumbichromat bestimmen kann. Diehl löst das Blei in Königswasser unter Zusatz von Schwefelsäure, verdampft bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen, verdünnt mit Wasser und filtriert das Bleisulfat ab. Nach gutem Auswaschen wird der Niederschlag in Ammoniumacetat gelöst, und aus dieser Lösung durch Kaliumbichromat von bestimmtem Gehalte gefällt. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlags wird im Filtrate das überschüssige Kaliumbichromat durch Natriumthiosulfat zurücktitriert. Dass die Genauigkeit der Analyse durch das öftere Filtrieren leiden wird, ist wohl kaum zu bezweifeln.

Zuletzt wären noch zwei Methoden der volumetrischen Bleibestimmung anzuführen, und zwar die Bestimmung desselben durch Titration mit Ammoniummolybdat und Ferrocyankalium.

Nach Schindler[1]) setzen sich Ammoniummolybdat und Bleiacetat so um, dass alles Blei als molybdänsaures Blei gefällt wird. Durch diese Reaktion könnte einerseits das Blei, andererseits die Molybdänsäure volumetrisch bestimmt werden. Als Indikator dient wässerige Tanninlösung, welche durch Ammoniummolybdat blutrot bis gelblich gefärbt wird. Zuerst stellte der oben Genannte den Prozentgehalt des Ammoniummolybdats an Molybdänsäure fest und fand, dass dieselbe 81,54 % enthielt. Durch seine Titrationen mit Bleiacetat fand er in einem Gramm nur

0,8132 gr = 81,32 % Molybdänsäure.

Die alsdann angestellten Versuche, Bleiacetat und Bleinitrat mit Ammoniummolybdatlösung zu titrieren,

---

1) Fresen. analyt. Chemie. Jahrgang 27.

gaben ebenfalls ziemlich gute Resultate. Bei dem Bleinitrat fand er, dass dasselbe anstatt 67,38 % 67,46 % PbO enthielt. Auch in mehreren Bleiweissproben wurde der Bleigehalt titrimetrisch bestimmt, und nach den Angaben waren die Resultate recht gute.

Die von Gräger[1]) angegebene Methode der volumetrischen Bestimmung des Bleis beruht auf der Fällung von Blei aus Bleisalzlösungen durch Ferrocyankalium als Ferrocyanblei. Um zu konstatieren, dass nicht erst bei einem Zusatz von überschüssigem Ferrocyankalium ein vollständiger Umsatz eintrete, titrierte er dasselbe mit Chamäleonlösung zurück, und fand dadurch, dass die Einwirkung und Umsetzung eine vollständig quantitative war. Als Indikator wurde eine Eisenoxydsalzlösung, das Eisenchlorid, angewandt, wodurch der geringste Überschuss von Ferrocyankalium leicht zu konstatieren war. Beide letztgenannten Analysen sind Tüpfelanalysen.

Es lag nun nicht die Absicht vor, alle bekannten Methoden der volumetrischen Bestimmung des Bleis auf ihre Genauigkeit und Brauchbarkeit zu untersuchen, nur die beiden letztgenannten, die Titration mit Ammoniummolybdat und die mit Ferrocyankalium sollten näher geprüft werden.

Um mit genauen und zuverlässigen Materialien arbeiten zu können, habe ich zuerst die Normallösung eines Bleisalzes, und zwar des salpetersauren Bleis dargestellt. Das Bleinitrat wurde durch Behandeln von Mennige mit Salpetersäure dargestellt, durch vielfaches Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt und dann mehrere Wochen im Exsiccator getrocknet.

Nimmt man von diesem vollständig gereinigten Bleinitrat 33,04 gr auf einen Liter, so sollte die Lösung

1) Journ. f. pr. Chemie. 96, 330.

20,64 gr Blei enthalten, oder es wären im Bleinitrat 62,47 % reines Blei. Mehrere Gewichtsanalysen ergaben jedoch, dass das vollständig gereinigte und getrocknete Bleinitrat keine 62,47 % Blei sondern nur 61,08 % enthielt.

Analysen des Bleinitrats.

I. 0,71275 gr $Pb(NO_3)_2$ gaben 0,63775 gr $PbSO_4$ oder 61,07 % Pb entsprechend.

II. 0,9895 gr $Pb(NO_3)_2$ gaben 0,88575 gr $PbSO_4$ entsprechend 61,09 % Pb.

III. 0,6239 gr $Pb(NO_3)_2$ gaben 0,5584 gr $PbSO_4$ entsprechend 61,08 % Pb.

Eine Lösung von 33,04 gr Bleinitrat in einem Liter Wasser enthält demnach 20,181 gr Blei.

Titration dieser $^1/_{10}$ Normal-Bleinitratlösung mit Ammoniummolybdat.

Ammoniummolybdat wurde durch mehrfaches Umkrystallisieren gereinigt und alsdann längere Zeit getrocknet. Von diesem Salz wurden 19,6 gr in Wasser gelöst und die Flüssigkeit zu einem Liter verdünnt.

Da sich Ammoniummolybdat und Bleinitrat nach folgender Formel umsetzen:

$$MoO_4(NH_4)_2 + Pb(NO_3)_2 = PbMoO_4 + 2NH_4NO_3,$$

so entspricht ein Molekül des ersteren einem Molekül des letzteren, oder 1 cc der oben hergestellten Lösung, die ja $^1/_{10}$ Normal ist, würde 1 cc der $^1/_{10}$ Normal-Bleinitratlösung entsprechen. Durch die Titration stellte sich heraus, dass die Annahme zwar richtig, doch nicht ganz genau ist. Die angestellten Versuche hatten folgende Resultate:

Es gebrauchten:

20	cc	Bleinitrat	19	cc	Ammoniummolybdat
20	„	„	19,2	„	„
20	„	„	19,1	„	„
20	„	„	19,1	„	„
30	„	„	28,7	„	„
30	„	„	28,6	„	„

Demnach bedurften 20 cc $^1/_{10}$ Normal-Bleinitratlösung im Durchschnitt nur 19,1 cc $^1/_{10}$ Normal-Ammoniummolybdatlösung, damit alles Blei daraus ausgeschieden wurde.

Da die verbrauchte Bleinitratlösung 20.0,020181 gr Blei enthält, so entspricht 1 cc der $^1/_{10}$ Normal-Ammoniummolybdatlösung $\frac{20.0{,}020181}{19{,}1}$ gr, d. h. 0,02113 gr Blei.

Das Ende der Reaktion lässt sich bei einiger Übung leicht erkennen, da, falls die Lösung nur Spuren von überschüssigem Ammoniummolybdat enthält, ein Tropfen derselben mit Tanninlösung zusammengebracht, sofort eine gelbe Färbung giebt.

Titration der $^1/_{10}$ Normal-Bleinitratlösung mit Ferrocyankalium.

Das Ferrocyankalium wurde erst mehrfach umkrystallisiert und dann getrocknet. Dasselbe setzt Bleinitratlösungen nach folgender Formel um:

$$Fe_2Cy_{12}K_8 + 4\,Pb(NO_3)_2 = Fe_2Cy_{12}Pb_4 + 8\,KNO_3.$$

Ein Molekül Ferrocyankalium entspricht also 4 Molekülen Bleinitrat. Es wurde deshalb die Ferrocyankaliumlösung auch nicht auf $^1/_{10}$ Normal, sondern auf $^1/_{40}$ Normal eingestellt.

Die Analyse ist gerade so, wie bei der Ammoniummolybdattitration eine Tüpfelanalyse. Als Indikator wurde

Eisenchlorid genommen, welches bekanntlich die geringsten Spuren von Ferrocyankalium anzeigt.

Die angestellten Titrationen ergaben folgende Resultate:

Es bedurften:

20	cc	Bleinitrat	21	cc	Ferrocyankalium
20	„	„	20,2	„	„
20	„	„	20,1	„	„
20	„	„	20,3	„	„
20	„	„	20,2	„	„

Demnach haben 20 cc $^1/_{10}$ Normal-Bleinitratlösung im Durchschnitt 20,2 cc $^1/_{40}$ Normal-Ferricyankaliumlösung zur vollständigen Ausscheidung des Bleis nötig. 20,2 cc $^1/_{40}$ Normal-Ferrocyankaliumlösung entsprechen demnach 20.0,020181 gr Blei, oder 1 cc dieser Lösung vermag $\frac{20.0\,020181}{20,2} = 0{,}01998$ gr Blei als Ferrocyanblei zu fällen. Alle Titrationen wurden in einem Erlenmeyer'schen Kolben ausgeführt, weil das Umschütteln in demselben besser zu bewerkstelligen ist, und weil sich der Niederschlag in demselben bedeutend besser absetzt, als in Rundkolben oder Bechergläsern.

Prüfung von Schnelllot mittelst der beiden geprüften Methoden.

a) Mit Ammoniummolybdat.

Eine unbestimmte Menge Schnelllot wurde in Salpetersäure gelöst, die abgeschiedene Metazinnsäure abfiltrirt und das Filtrat zu einem Liter verdünnt. Es wurden immer 30 cc dieser Lösung titriert.

Die Resultate waren folgende:

Es gebrauchten bei der 1. Versuchsreihe:

30	cc	Schnelllotlösung	15,4	cc	Ammoniummolybdat
30	„	„	15,8	„	„
30	„	„	15,5	„	„
30	„	„	15,4	„	„

Bei der zweiten Versuchsreihe gebrauchten:

30	cc	Schnelllotlösung	15,6	cc	Ammoniummolybdat
30	„	„	15,7	„	„
30	„	„	15,7	„	„
30	„	„	15,65	„	„

Der Durchschnitt der einen Serie von Titrationen ist demnach 15,5 cc der oben hergestellten $^1/_{10}$ Normal-Ammoniummolybdatlösung, der Durchschnitt der andern 15,65 cc.

Nach ersterem Befunde müsste die Lösung in 30 cc 0,02113. 15,5 = 0,327515 gr Blei enthalten, nach letzterem jedoch 0,02113. 15,65 = 0,3306845 gr.

b) Mit Ferrocyankalium.

Dieselbe oben angewandte Schnelllotlösung wurde alsdann auch mit $^1/_{40}$ Normal-Ferrocyankaliumlösung titriert. Die Titrationen wurden sowohl in der Kälte wie in der Wärme, sowohl in konzentrierter wie in verdünnter Lösung ausgeführt. Die Konzentration der Lösung gab nur unbedeutende Differenzen, jedoch scheint es, dass die Titrationen in der Kälte bessere Resultate liefern wie die in der Wärme. Die Titrationen in der Wärme ergaben folgende Resultate.

Es entsprachen:

30	cc	Schnelllotlösung	16,5	cc	Ferrocyankaliumlösung
30	„	„	16,7	„	„
30	„	„	16,8	„	„
30	„	„	16,8	„	„

Im Durchschnitt wurden 16,7 cc der $^1/_{40}$ Normal-Ferrocyankaliumlösung verbraucht, welche einem Blei-

gehalt von 16,7 . 0,01998 = 0,333666 gr in 30 cc der Lösung entsprechen.

Bei den Titrationen in der Kälte ergaben sich folgende Resultate:

Es entsprachen:

30 cc	Schnelllotlösung	16,8 cc	Ferrocyankaliumlösung
30 „	„	16,8 „	„
30 „	„	16,85 „	„
30 „	„	16,9 „	„

Der Durchschnitt von 16,84 cc Ferrocyankaliumlösung giebt an, dass in 30 cc der Lösung 16,84 . 0,01998 = 0,336463 gr Blei enthalten sind.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Bleigehalts der Schnelllotlösung.

Um den wirklichen Bleigehalt der Schnelllotlösung zu konstatieren, wurden von derselben mehrere Gewichtsanalysen gemacht. In je 10 cc der Schnelllotlösung wurde durch Schwefelsäure unter Zusatz von Alkohol das Blei als Sulfat gefällt, dann nach dem Absitzen durch einen durchlöcherten, unten mit Asbest ausgelegten Porzellantiegel filtriert, geglüht und gewogen.

Gefunden wurde:

I. 0,16505 gr $PbSO_4$ = 0,1126 gr Pb.

II. 0,1647 gr $PbSO_4$ = 0,1124 gr Pb.

Nach den Gewichtsanalysen enthält also die Schnelllotlösung 0,1125 gr Blei in 10 cc.

Die oben angegebene Titration mit Ammoniummolybdat ergab bei der ersten Reihe von Versuchen 0,109835 gr, bei der zweiten 0,11023 gr Blei, die mit Ferrocyankalium ergab in der Wärme 0,111222 gr, in der Kälte 0,1121544 gr Blei in je 10 cc der Lösung. Es scheint demnach die Umsetzung mit Ferrocyankalium eine der Formel ent-

sprechende, und die Titration mit demselben eine besser verwertbare zu sein, als die mit Ammoniummolybdat.

Einwirkung von Jod auf Schwefelblei und die darauf begründete volumetrische Bestimmung des Bleis.

Balling versuchte, wie oben angegeben, durch Silbernitrat eine Umsetzung der Schwefelverbindungen des Bleis zu bewirken und begründete darauf seine volumetrische Bleibestimmung. Da nun die Einwirkung von Jod auf die Schwefelverbindungen eine bedeutend schnellere ist, wurde ich veranlasst, diese Reaktion näher zu untersuchen. Frisch gefällte Schwefelwasserstoffniederschläge, aus Bleinitratlösungen erhalten, wurden im Wasserbade bei einer Temperatur von 35° mit Jodlösung behandelt. Die Niederschläge, welche anfangs dunkelgelb gefärbt waren, setzten sich schnell in ein fast vollständig rein gelbes Pulver um, welches in heissem Wasser leicht löslich war und nur einen geringen schwarzen Rückstand liess. Dieser war, wie sich herausstellte, freier abgeschiedener Schwefel. Aus der Lösung krystallisierte das Jodblei in sehr schönen, prächtig goldglänzenden, biegsamen Blättchen aus.

Die Analysen der Niederschläge ergaben ein Schwanken des Schwefelgehalts zwischen 13,2—14,4 %, wogegen ein Bleigehalt von 38,8 % und ein Jodgehalt von 47,55 % im Durchschnitt konstatiert wurde.

Analysen der Niederschläge.

a) Schwefelbestimmung:

Angewandte Substanz: 0,2113 gr
Gefundener $BaSO_4$: 0,2031 gr
entsprechend 0,02789 gr S = 13,2 %.
Angewandte Substanz: 0,2576 gr
Gefundener $BaSO_4$: 0,2545 gr
entsprechend 0,03452 gr S = 13,4 %.

Angewandte Substanz: 0,2875 gr
Gefundenes $BaSO_4$: 0,3015 gr
entsprechend 0,04141 gr S = 14,4 %.

b) Bleibestimmung:

Angewandte Substanz: 0,3223 gr
Gefundenes $PbSO_4$: 0,1832 gr
entsprechend 0,12504 gr Pb = 38,8 %.

c) Jodbestimmung:

Angewandte Substanz: 0,1554 gr
Gefundenes Jod: 0,07366 gr = 47,40 %.
Angewandte Substanz: 0,20455 gr
Gefundenes Jod: 0,09754 gr = 47,70 %.

Diese für Blei und Jod erhaltenen Resultate nach Abzug des Schwefels (das Mittel des Schwefels war 13,6 %) auf 100 berechnet giebt 44,91 % Blei und 55,03 % Jod, welches mit der Berechnung nach der Formel PbJ_2 ziemlich genau übereinstimmt. Nach diesen Aufklärungen wurden dann mehrere Titrationsversuche gemacht.

Von der $^1/_{10}$ Normal-Bleinitratlösung wurden immer 25 cc genommen und aus der Lösung alles Blei als Sulfid durch frisch bereitetes Schwefelkalium abgeschieden. Die gut ausgewaschenen Niederschläge wurden mit dem Filter zusammen in ein Glas mit gut eingeriebenem Stöpsel gebracht, und zwar noch feucht, da sich herausstellte, dass die Niederschläge, sobald sie getrocknet waren, bedeutend an Reaktionsfähigkeit verloren. Die Niederschläge wurden dann mit einem Überschuss von $^1/_2$ Normal-Jodlösung bis zu einer Stunde im Wasserbade auf 35° erwärmt und das überschüssige Jod durch $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfat wieder zurücktitriert.

Die angewandte $^1/_2$ Normal-Jodlösung enthält in 1 cc $\frac{0,127}{2}$ = 0,0635 gr Jod. Da nun alles Blei in Jodblei

umgesetzt wird, so entspricht 1 cc $^1/_2$ Normal-Jodlösung $\frac{0{,}0635 \,.\, 206{,}4}{254} = 0{,}0516$ gr Blei.

Zu den Schwefelkaliumniederschlägen aus je 25 cc $^1/_{10}$ Normal-Bleinitratlösung wurden immer 10 cc $^1/_2$ Normal-Jodlösung zugesetzt und dann das überschüssige Jod zurücktitriert. Die ersten Versuche hatten folgende Resultate:

Es waren an $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung nötig:

1) 1,1 cc
2) 1,0 cc
3) 1,05 cc
4) 1,05 cc.

Demnach wurden im Durchschnitt 1,05 cc $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung gebraucht, bis alles freie Jod fortgenommen war, oder es waren 9,79 cc $^1/_2$ Normal-Jodlösung nötig, um alles Bleisulfid in Jodid zu verwandeln. Demnach wären in 25 cc $^1/_{10}$ Normal-Bleinitratlösung 9,79 . 0,0516 gr = 0,505164 gr Blei.

Nach oben angeführten Analysen enthält die Bleinitratlösung in 1 cc 0,020181, also in 25 cc 0,5045 gr Blei.

Eine zweite Serie von Versuchen gab folgende Resultate. An $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfat waren nötig:

1) 1,2 cc
2) 1,1 cc
3) 1,15 cc
4) 1,2 cc
5) 1,1 cc.

Demnach ist der Durchschnitt der verbrauchten $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung 1,15 cc, und dementsprechend waren zum vollständigen Umsatz des Bleisulfides 9,77 cc $^1/_2$ Normal-Jodlösung nötig. Diese 9,77 cc entsprechen aber 9,77 . 0,0516 = 0,504132 gr Blei.

Einwirkung von Jodlösung auf die Schwefelverbindungen von Kupfer, Antimon, Zink, Quecksilber, Cadmium und Eisen.

Durch diese günstigen Resultate überrascht, wurde jetzt auch die Einwirkung von Jodlösung auf die Schwefelverbindungen der oben genannten Metalle untersucht.

Die ersten Versuche wurden mit Kupfersulfid gemacht. Da sich dasselbe sehr glatt umsetzte, so wurde auch hier mit Lösungen von bestimmtem Gehalte gearbeitet und deshalb eine $^1/_{10}$ Normal-Kupfersulfatlösung hergestellt.

Das Kupfer wurde zu jedem Versuche aus 25 cc dieser Lösung durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelkalium ausgefällt und das so erhaltene Kupfersulfid, ebenso wie das Bleisulfid, vollständig auf dem Filter ausgewaschen. Der noch feuchte Niederschlag wurde dann in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel gebracht und einige Zeit bei einer Temperatur von 40° mit $^1/_2$ Normal-Jodlösung behandelt. Das Kupfersulfid setzte sich schnell um, und das überschüssige Jod konnte zurücktitriert werden. Die $^1/_{10}$ Normal-Kupfersulfatlösung enthält in 1 cc 0,0632 gr Kupfer, in 25 cc also 0,158 gr. Die $^1/_2$ Normal-Jodlösung hat in 1 cc 0,0635 gr Jod.

Bei der ersten Titration wurden zum Schwefelwasserstoffniederschlage 10 cc $^1/_2$ Normal-Jodlösung zugesetzt und 24,5 cc der $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht, bis alles freie Jod weggenommen war. Demnach waren $10 - \frac{24{,}5}{5} = 5{,}1$ cc Jodlösung nötig, um die Schwefelverbindung in die Jodverbindung umzusetzen. 5,1 cc $^1/_2$ Normal-Jodlösung enthalten aber $5{,}1 \cdot 0{,}0635 = 0{,}32385$ gr Jod, und diese würden dann 0,158 gr Kupfer entsprechen. Diese für Jod und Kupfer gefundenen Zahlen, durch ihre Atomgewichte dividiert, ergeben, dass sich Jod mit Kupfer

im Verhältnisse von 25 : 25,5 oder annähernd 1 : 1 verbindet. Demnach setzt Jod das Kupfersulfid in Cu_2J_2 um.

Auf Cu_2J_2 berechnet, entspricht 1 cc $^1/_2$ Normal-Jodlösung $\frac{0{,}0635 \,.\, 63{,}2}{127} = 0{,}0316$ gr Kupfer.

Die aldann angestellten 6 Versuche ergaben folgende Resultate:

Es wurden an $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfat verbraucht:

1) 24,6 cc
2) 24,6 cc
3) 24,7 cc
4) 24,55 cc
5) 24,55 cc
6) 24,6 cc.

Der Durchschnitt der verbrauchten Kubikcentimeter der $^1/_2$ Normal-Jodlösung ist demnach $10 - 4{,}92 = 5{,}08$, welche $0{,}0316 \,.\, 5{,}08 = 0{,}160528$ gr Kupfer entsprechen. Bei allen vorhergehenden Versuchen war das Kupfersulfid durch Schwefelwasserstoff gefällt, bei den folgenden wurde an Stelle des Schwefelwasserstoffs Schwefelkalium genommen. Die ersten zwei Titrationsversuche zeigten einen Verbrauch von 5,11 cc $^1/_2$ Normal-Jodlösung, entsprechend einem Kupfergehalte von 0,161476 gr, die späteren jedoch nur mehr einem solchen von 5,09 cc. Letztere Zahl entspricht einem Kupfergehalt von 0,160844 gr in 25 cc der $^1/_{10}$ Normal-Kupfersulfatlösung.

Zu bemerken ist noch, dass die Kupfersulfidniederschläge immer noch feucht der Einwirkung der Jodlösung ausgesetzt werden müssen, da auch diese, ebenso wie die Bleisulfidniederschläge, durch Trocknen bedeutend an Reaktionsfähigkeit verlieren. Die alsdann angestellten Versuche mit den Schwefelverbindungen der noch übrigen oben angeführten Metalle hatten nicht mehr so gute Resultate, wie die bis jetzt behandelten.

Antimonsulfid wurde von der Jodlösung zwar noch umgesetzt, doch ging der Prozess sehr langsam vor sich.

Zinksulfid wurde langsam und unvollständig umgesetzt: das gebildete Jodzink löste sich sehr leicht in der überschüssigen Jodlösung auf.

Quecksilbersulfid zeigte mit Jodlösung auch einen vollständigen Umsatz, und das gebildete Quecksilberjodid war in der überschüssigen Jodlösung ebenfalls leicht löslich. Versuche, das überschüssige Jod durch Natriumthiosulfatlösung zu bestimmen, misslangen.

Cadmiumsulfid wurde teilweise umgesetzt und gelöst, jedoch war im Rückstande noch eine bedeutende Menge Jod enthalten, ein Zeichen, dass nicht alles Umgesetzte in Lösung ging.

Eisensulfür zeigte mit Jodlösung einen vollständigen Umsatz, wenn auch keinen sehr schnellen. Es wurde alles Eisenjodid gelöst, und eine Zurücktitration des Jods in der Lösung selber durch Natriumthiosulfatlösung war nicht möglich, da das hinzugefügte Natriumthiosulfat alles Jod wieder vom Eisen fortnahm.

Wie schon erwähnt, wurden alle diese oben angestellten Versuche mit feuchten Schwefelwasserstoffniederschlägen gemacht. Durch Trocknen der Niederschläge wurde die Einwirkung des Jods gerade so wie bei dem Blei und Kupfer noch bedeutend beeinträchtigt. Das einzige Sulfid, welches durch Trocknen an Reaktionsfähigkeit nichts verliert, ist wohl das Cadmiumsulfid. Bei demselben ist ein ziemlich schneller Umsatz zu bemerken, doch wird das gebildete Jodid sehr leicht wieder zersetzt, und es ist nicht möglich, den Überschuss an Jod in der Lösung selbst durch Natriumthiosulfat zu bestimmen. Das Antimonsulfid erlitt nur einen sehr langsamen Umsatz, und bei den Sulfiden von Zink und Queck-

silber fand eine kaum merkliche sehr langsame Einwirkung statt.

Auch das Eisensulfur setzte sich getrocknet nicht vollständig mehr um; es löste sich das gebildete Eisenjodid in der Jodlösung, in welcher es ebenso, wie bei Behandlung der feuchten Niederschläge, von Natriumthiosulfat sofort zersetzt wurde.

Darauf wurden noch einige Versuche gemacht mit natürlichen Schwefelverbindungen der oben erwähnten Metalle. Durch das Trocknen der Sulfide war schon die Einwirkung von Jod auf dieselben bedeutend herabgesetzt; die gepulverten Mineralien jedoch setzten derselben noch mehr Widerstand entgegen. Der zuerst in Angriff genommene Schwefelkies zeigte überhaupt keine merkliche Umsetzung. Der Kupferkies verhielt sich ebenso. Erfolgreicher dagegen war die Einwirkung bei dem Fahlerz, jedoch eine vollständige Zersetzung war auch hier nicht zu erreichen. Proustit setzt sich verhältnismässig rasch mit $^1/_2$ Normal-Jodlösung um. Bleiglanz und Zinnober sind wieder widerstandsfähiger.

Beiträge zur Kenntnis der oxydierenden Wirkung von Bleisuperoxyd.

G. Vortmann[1]) veröffentlicht eine Methode, Chlor neben Brom und Jod nachzuweisen. Derselbe teilt mit, dass die Superoxyde von Mangan und Blei aus Jodiden Jod frei machen. Die Ausscheidung sei zwar in neutraler Lösung keine vollständige, jedoch in essigsaurer würde alles Jod abgeschieden. Die Bromide würden in neutraler Lösung nicht zersetzt, in essigsaurer sollen sie nur von Bleisuperoxyd angegriffen werden. Von den Chloriden

1) Berichte der chem. Gesellschaft 13. 325.

behauptet er, sie würden in essigsaurer Lösung von keinem der beiden Superoxyde angegriffen.

Demgegenüber behaupten Müller und Kircher[1]), dass auch das Chlorid in essigsaurer Lösung von Bleisuperoxyd zersetzt wird, und zwar unter Entweichen von Chlor und Kohlensäure, geben allerdings zu, dass die Chloride in neutraler Lösung nicht zersetzt werden. Ferner behaupten sie, dass nicht nur die Jodide in neutraler Lösung vom Bleisuperoxyd angegriffen werden, sondern auch die Bromide. Nach einem Versuche von Dittl[2]) soll sich bei der Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Jodkalium ein Oxyjodid von der Zusammensetzung $(PbOPbJ_2)H_2O$ bilden, welches jedoch nach seinen Angaben leicht zersetzlich ist und aus der Luft begierig Kohlensäure aufnimmt.

Durch diese zum Teil widersprechenden Angaben wurde ich veranlasst, einige Versuche zur eventuellen Aufklärung der Bleisuperoxydeinwirkungen auf Halogenalkalien zu machen.

Um mir reines Material zu verschaffen, versuchte ich zuerst das Bleisuperoxyd aus Mennige und Salpetersäure herzustellen, zumal um zu gleicher Zeit Bleinitrat zu erhalten. Der Prozess geht recht gut, und das erhaltene Bleinitrat lässt sich durch vielfaches Umkrystallisieren auch sehr leicht reinigen. Anders dagegen ist es mit dem Bleisuperoxyd. Obgleich dasselbe sehr oft mit heissem Wasser ausgekocht und ausgewaschen war, wollte es nicht gelingen, das abfiltrierte Wasser vollständig bleifrei zu erhalten. Das auf diesem Wege erhaltene Bleisuperoxyd zersetzte sich sowohl im Wasser als auch an der Luft sehr leicht. Alsdann versuchte ich, es nach

1) Berichte der chem. Gesellschaft 15. 812.
2) Berichte der chem. Gesellschaft 14. II. 2228.

der von Wöhler angegebenen Darstellungsweise zu erhalten.

Bleiacetatlösung wurde mit Natriumcarbonat versetzt und in die dünnbreiige Masse Chlorgas eingeleitet. Es wird alsdann das Bleioxydsalz in Bleisuperoxyd verwandelt. Nachdem das so erhaltene Bleisuperoxyd mehrmals mit Wasser ausgekocht war, war im Filtrat kaum noch ein Blei- und Chlorgehalt zu konstatieren, und, nachdem die Operation einige Male wiederholt war, war das Bleisuperoxyd vollständig rein. Dieses alsdann getrocknete Präparat wurde in einem luftdicht schliessenden Stöpselglase aufbewahrt, und später davon entnommene Proben ergaben, dass es sich in demselben sehr gut gehalten hatte.

Zur näheren Untersuchung der oxydierenden Wirkung des Bleisuperoxyds auf die Haloïdsalze der Alkalien stellte ich mir annähernd 1 % Lösungen derselben dar.

Zuerst wurden Versuche mit Jodkalium gemacht. Gefunden wurde hierbei, dass aus demselben in neutraler Lösung das Jod durch Bleisuperoxyd nicht vollständig ausgeschieden wurde. Es bleibt in der Lösung immer noch neben jodsaurem Kalium Jodkalium zurück. Dagegen scheint der Umsatz in essigsaurer Lösung vollkommen zu sein. Es ist wenigstens vollständig zersetzt und eine Bildung jodsaurer Salze war nicht zu bemerken. Die von Dittl gefundenen Oxyverbindungen können hier auch nicht entstanden sein, da, wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser, sonst im Rückstande hätte Jod gefunden werden müssen, was nicht der Fall war. Auch in schwefelsaurer Lösung scheint ein vollständiger Umsatz sich zu vollziehen, und es war dort ebenfalls die Bildung jodsaurer Salze nicht zu bemerken.

Zur genaueren Beobachtung des durch Bleisuperoxyd veranlassten Umsatzes des Jodkaliums bei Gegenwart

von Essigsäure, stellte ich mir Titerflüssigkeiten von Silbernitrat, Rhodanammonium, Natriumthiosulfat und Jod her, und zwar von allen $^1/_{10}$ Normallösungen.

Durch Titration mit Silbernitrat und Resttitration mit Rhodanammonium wurde dann der Jodgehalt der Jodkaliumlösung festgestellt. 25 cc der ungefähr auf 1% eingestellten Lösung gebrauchten 15,8—15,9 im Durchschnitt 15,85 cc Silbernitrat um alles Jod als Jodsilber abzuscheiden.

1 cc $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung enthält 0,0108 gr Silber, und diese Menge Silber kann 0,0127 gr Jod binden. Da nun 15,85 cc der Silbernitratlösung verbraucht sind, so enthält die Jodkaliumlösung in 25 cc 15,85. 0,0127 = 0,201295 gr Jod. Von dieser Lösung wurden immer 25 cc mit überschüssigem Bleisuperoxyd und etwa 15 cc 2% Essigsäure in einer Flasche mit eingeriebenem Stöpsel versetzt. Bei dem Zusatz einer geringen Menge Essigsäure entstand zuerst die Ausscheidung von Jodblei, welche jedoch bei weiterem Zusatz wieder verschwand. Die Stöpselgläser mit Inhalt wurden dann unter mehrfachem Umschütteln etwa 30 Minuten auf 35—40° erwärmt, wobei sich die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit allmählich braun färbte. Es schied sich sogar oben auf der Flüssigkeit freies Jod in kleinen Blättchen ab. Mehrere Versuche, das abgeschiedene freie Jod sofort mit Natriumthiosulfat zu titrieren, misslangen, da, wie zu erwarten war, sofort eine Einwirkung des Bleisuperoxyds auf das neugebildete Jodnatrium eintrat. Der Punkt der vollständigen Titration des freien Jods war jedoch ziemlich genau dadurch zu erkennen, dass die Flüssigkeit eine kurze Zeit fast vollständig farblos war. Durch wiederholtes Schütteln wurde sofort wieder eine bedeutende Menge Jod frei gemacht.

Um nun die Zersetzung des neugebildeten Jodnatri-

ums zu verhindern, wurde die Flüssigkeit, nachdem sie mit Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung titriert war, mittels der Saugpumpe filtriert und so vom überchüssigen Bleisuperoxyd befreit. Der Niederschlag wurde mit Wasser und Alkohol ausgewaschen. Das jetzt noch frei in der Flüssigkeit enthaltene Jod wurde noch mit Natriumthiosulfat titriert.

Während die Entfärbung der Flüssigkeit ziemlich genau bei Zusatz von 15,8 cc Natriumthiosulfatlösung eintrat, war die Anzahl der nach dem Abfiltrieren gebrauchten Kubikcentimeter der Natriumthiosulfatlösung sehr verschieden.

Dieser Unterschied lässt sich leicht erklären, da er ganz davon abhängt, wie lange noch und wie stark das Bleisuperoxyd auf das neugebildete Jodnatrium einwirken kann.

Bei dem ersten Versuche, der in der oben angegebenen Weise ausgeführt wurde, wurden 16,1 cc Natriumthiosulfatlösung gebraucht, und zwar 15,9 cc vor dem Abfiltrieren und 0,2 cc nach demselben.

Das alsdann erhaltene Jodnatrium wurde mit $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung titriert und bedurfte 15,9 cc dieser Lösung, bis alles Jod ausgefällt war. Alsdann wurde der Niederschlag abfiltriert, und das so vollständig von Jod und Jodalkali gereinigte Filtrat auf Jodsäure untersucht. Das Resultat war, dass festgestellt wurde, dass eine Bildung von Jodsäure resp. jodsaurem Alkali nicht in den geringsten Spuren stattgefunden hatte. Dasselbe Ergebnis hatten auch alle folgenden Versuche.

Nach diesem Versuche wurden noch mehrere, und zwar in derselben Weise durchgeführt. Ich will nur kurz die Resultate derselben angeben.

Angewandte Natriumthiosulfatlösung.		Angewandte Silbernitratlösung.
vor dem Filtrieren	nach dem Filtrieren	
15,7	0,3	15,7
15,8	0,5	15,75
15,7	1,1	15,8
15,7	0,6	15,8
15,8	0,4	15,9
15,8	1,2	15,75

Nach diesen Resultaten steht wohl fest, dass das Jod in essigsaurer Lösung vollständig durch Bleisuperoxyd aus Jodkalium ausgeschieden wird.

Nach diesen Versuchen wurde die Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Bromkalium näher untersucht. Während Vortmann behauptet, Bromide würden in neutraler Lösung nicht zersetzt, muss ich mich doch nach meinen Beobachtungen auf die Seite von Müller und Kircher stellen. Wenn auch der Umsatz kein bedeutender ist, so ist doch noch recht deutlich das Entweichen von freiem Brom zu bemerken. Eine Bildung von bromsauren Salzen findet ebenfalls statt, wenn auch nur in geringen Mengen. In salzsaurer Lösung wirkt Bleisuperoxyd sehr heftig auf Bromkalium ein. Es wird das Brom vollständig abgeschieden unter Chlorentwicklung und Bildung von Chlorblei. In essigsaurer Lösung war ein ziemlich bedeutender Umsatz zu bemerken, jedoch konnte ein vollständiger nicht erzielt werden. Auch hier fand die Bildung geringer Mengen von bromsauren Salzen statt. Die alsdann noch angestellten Versuche in schwefelsaurer Lösung teilten mit denen in essigsaurer Lösung sowohl die unvollständige Umsetzung, als auch die Bildung bromsaurer Salze. Demnach scheint der von Vortmann vorgeschlagene Weg des Nachweises, re-

spektive der Trennung der Halogene wohl kaum brauchbar zu sein.

Auch die mit den Chloriden in analoger Weise wie mit den Bromiden und Jodiden angestellten Versuche bestätigen diese Behauptung. Es ist zwar in neutraler Lösung keine Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Chlornatrium, von dem zu den Versuchen eine 1%ige Lösung hergestellt war, zu bemerken, säuert man aber mit Essigsäure an, so findet eine, wenn auch nicht bedeutende, so doch gut bemerkbare Reaktion statt. Es ist nicht nötig, eine besonders stark saure Lösung zu nehmen, nein, sogar schon bei dem Zusatze von nur 2—3% Säure findet eine nachweisbare Chlorentwicklung statt. Dagegen war die Bildung von unterschlorigsauren und chlorsauren Salzen nicht zu bemerken.

Die beiden folgenden Versuche betrafen das Verhalten des Bleisuperoxyds gegen Chlornatrium in salzsaurer und schwefelsaurer Lösung. Dass bei Anwesenheit dieser Säuren eine starke Chlorentwicklung eintreten muss, war wohl vorauszusehen, da ja dieselbe schon bei der Einwirkung von Salzsäure auf Bleisuperoxyd stattfindet. Neben dem freien Chlor bildeten sich hier aber auch noch bedeutende Mengen von unterchlorigsauren und chlorsauren Salzen, welche beide, besonders bei der Einwirkung des Bleisuperoxyds bei Gegenwart von Salzsäure, deutlich nachgewiesen werden konnten.

An diese Versuche reihten sich weitere, in der Absicht, die oxydierenden Wirkungen des Bleisuperoxyds auf andere oxydationsfähige Metalloxyde und Säuren kennen zu lernen.

Die zuerst auf ihre Reaktionsfähigkeit untersuchte Verbindung ist die arsenige Säure. Eine ziemlich konzentrierte Lösung in Wasser wurde mit Bleisuperoxyd versetzt, und längere Zeit erwärmt. Der grösste Teil

derselben wurde dadurch in Arsensäure übergeführt, alles jedoch zu oxydieren gelang nicht, und es war, nachdem die sich gebildete Arsensäure entfernt worden war, immer noch Arsen als arsenige Säure im Filtrat.

Ein weiterer Versuch wurde mit Zinnchlorür angestellt. Dasselbe oxydiert sich zwar ziemlich leicht aber auch nicht vollständig. Wahrscheinlich liegt das Hindernis für die weitere Oxydation in der Bildung einer Oxychlorverbindung, die dann schwer oxydierbar ist.

Sehr energisch verliefen die Oxydationswirkungen bei Eisenoxydulsalzen mittelst Bleisuperoxyd. Dieselben wurden schon bei kurzer Einwirkung vollständig in Oxydsalze verwandelt.

Auch die Chromisalze, z. B. das Chromisulfat, oxydierte sich leicht beim Behandeln mit Bleisuperoxyd, und zwar zu Chromsäure. Darauf hin wurden Versuche angestellt, ob nicht auch das Chromhydroxyd und das Chromoxyd durch die Einwirkung von Bleisuperoxyd vollständig oxydiert werden könnten. Ein Versuch, bei dem Chromhydroxyd in neutraler Lösung eine Oxydation zu bewirken, misslang vollständig.

Bei dem Zusatze von Kalilauge war eine Oxydation vorhanden. Es wurde der grösste Teil in die Säure übergeführt, jedoch eine vollständige Umsetzung konnte nicht erreicht werden, und es waren im Rückstande immer noch Spuren von Chrom vorhanden. Das Filtrat war hellgelb und gab mit Silbernitrat einen braunen Niederschlag, welcher auf die Bildung von Kaliumbichromat hindeutet. Chromsaures Kali bildete sich nur in sehr geringer Menge. Die Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Chromhydroxyd in schwefelsaurer Lösung war zwar auch ziemlich stark, jedoch die Oxydation ebenfalls nicht vollständig. Hiebei scheint aber hauptsächlich Chromsäure zu entstehen, da aus dem Filtrate auf Zusatz von Silber-

nitrat ein scharlachroter Niederschlag ausfällt. Die Bildung von Pyrochromsäure scheint hier sehr gering zu sein. Es ist demnach nicht möglich, das Hydroxyd durch Bleisuperoxyd vollständig in die Säure und so in eine in Wasser lösliche Verbindung überzuführen. Die mit dem geglühten Oxyd angestellten Versuche, dasselbe durch Bleisuperoxyd zu oxydieren, gaben ungefähr dasselbe Resultat, wie die bei dem Hydroxyd angegebenen.

In neutraler Lösung fand keine Oxydation statt; in alkalischer Lösung wurde ein Teil des Chromoxyds in Kaliumbichromat verwandelt, während das Übrige unverändert blieb oder Spuren von Kaliumchromat bildete. Auch in schwefelsaurer Lösung war keine vollständige Oxydation vorhanden. Es bildet sich hauptsächlich Chromsäure.

Weiter wurde die oxydierende Einwirkung des Bleisuperoxyds auf die Kobaltoverbindungen näher untersucht. Es wurde Kobaltonitrat in neutraler Lösung mit Bleisuperoxyd erwärmt. Es fand keine Oxydation statt, und Ferrocyankalium gab die Reaktion der Kobaltoverbindungen, eine grüne Fällung. In essigsaurer Lösung bewirkte das Bleisuperoxyd ebenfalls keine Oxydation. Ein Versuch in ammoniakalischer Lösung, in der bekanntlich die Oxydsalze am beständigsten sind, ergab als Resultat die vollständige Umsetzung des Oxydulsalzes in das Oxydsalz, welches durch die tiefrote Fällung, die Ferrocyankalium in der Lösung hervorrief, bekundet wurde. In salpetersaurer Lösung fand auch schnelle Oxydation statt, jedoch wurde das Oxydulsalz nicht in das Oxydsalz, sondern in das Oxydoxydul verwandelt. Ferrocyankalium rief in der Lösung eine tiefblaue Fällung hervor.

Die Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Nickeloxydulsalze fand schon in neutraler und auch in essigsaurer

Lösung, dagegen nicht in ammoniakalischer statt. Stärkere Säuren anzuwenden wäre fruchtlos gewesen, da ja doch Nickeloxyd mit Sauerstoffsäuren sich in Oxydulsalze und Sauerstoff, mit Salzsäure in Chlorür und Chlor umsetzt.

Ein Versuch über die Einwirkung des Bleisuperoxyds auf Uransalze ergab, dass Uranosalze sofort in Uranylsalze übergeführt werden, dass aber ferner die Uranylsalze nicht weiter oxydiert werden können.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit berechtigen zur Annahme folgender Thatsachen:

1) Die volumetrische Bestimmung des Bleis nach Schindle mit Ammoniummolybdat und jene von Gräger mit Ferrocyankalium geben, wenn auch nicht sehr genaue, so immerhin verwertbare Resultate; die Ferrocyankaliumtitration ist der mit Ammoniummolybdat vorzuziehen.

2) Jod setzt die noch feuchten Schwefelverbindungen von Blei und Kupfer vollständig, und in kurzer Zeit um, und es ist dadurch eine volumetrische genaue Bestimmung dieser beiden Metalle auf jodometrischem Wege möglich.

3) Die Sulfide der meisten übrigen Schwermetalle werden entweder unvollständig oder erst nach langer Einwirkung von Jod umgesetzt. Das neugebildete Jodid löst sich vollständig oder teilweise in der Flüssigkeit.

4) Die Einwirkung von Jod auf die Sulfide der Schwermetalle wird durch Trocknen der letzteren bedeutend beeinträchtigt; die natürlichen Schwefelverbindungen setzen derselben noch mehr Widerstand entgegen.

5) Aus Jodkalium wird durch Bleisuperoxyd in es-

sigsaurer Lösung alles Jod, aus Bromkalium das Brom nur unvollständig, aus Chlornatrium das Chlor teilweise frei gemacht. In neutraler Lösung wirkt Bleisuperoxyd nicht allein auf Jodkalium, sondern auch auf Bromkalium ein.

6) Arsenige Säure und Zinnchlorür werden durch Bleisuperoxyd ebenso wie Chromhydroxyd und Chromoxyd nur unvollständig in die höheren Oxydverbindungen übergeführt; Eisenoxydul- und Chromsalze werden dagegen vollständig in Oxyd- respektive chromsaure Salze verwandelt.

Nickeloxydulverbindungen werden schon in neutraler Lösung in Oxyde verwandelt, wogegen Kobaltoverbindungen erst in ammoniakalischer Lösung in Oxyde, in salpetersaurer Lösung in Oxyduloxydverbindungen übergehen.

Die Uranoverbindungen geben beim Behandeln mit Bleisuperoxyd sofort Uranylverbindungen; diese weiter zu oxydieren gelingt nicht.